

RAPPORT D'ÉTUDE

21/12/2004

N°INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°1057-IZd

Exposition par inhalation au formaldéhyde dans l'air

Sources, mesures et concentrations

INERIS

Exposition par inhalation au formaldéhyde dans l'air

Sources, mesures et concentrations

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD)

Service de l'Environnement Industriel

Bureau de la Pollution Atmosphérique, des Equipements Industriels Energétiques et des Transports

20, avenue de Ségur

75302 PARIS 07 SP

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

F.Del Gratta – M. Durif – Y. Fagault - I. Zdanévitch

PREAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	I. Zdanévitch F. Del Gratta	Y. Fagault	R. Perret
Qualité	Ingénieurs Unité Qualité de l'Air	Ingénieur Unité Qualité de l'Air	Responsable Unité Qualité de l'Air
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	5
2. GENERALITES ¹⁹	7
3. MESURE DE FORMALDÉHYDE À L’AIR AMBIANT ET À L’AIR INTÉRIEUR ⁹	
3.1 Méthode générale	9
3.2 Prélèvement	10
3.2.1 Principe du piégeage	10
3.2.2 Prélèvement actif	10
3.2.3 Prélèvement passif	11
3.2.4 Interférents	11
3.3 Stockage – conservation	12
3.4 Récupération et analyse	12
3.5 Détermination des concentrations	13
3.6 Analyseurs en continu	14
3.6.1 Systèmes commercialisés	14
3.6.2 Méthodes prospectives	14
3.6.2.1 TDLAS : « tunable diode laser absorption spectrometer »	14
3.6.2.2 GC-HID (Université de LEEDS, UK) :	14
3.6.2.3 Analyseur en continu –DNPH (LCE - Université de Provence) :	15
4. MESURE DU FORMALDÉHYDE DANS LES LIEUX DE TRAVAIL	16
4.1 Prélèvements actifs	16
4.1.1 Dosage par spectrophotométrie dans le visible	16
4.1.1.1 Textes de référence applicables :	16
4.1.1.2 Principe	16
4.1.1.3 Interférents	17
4.1.1.4 Avantages et inconvénients	17
4.1.2 Dosage par Chromatographie gazeuse	17
4.1.2.1 Textes de référence applicables :	17
4.1.2.2 Principe	17
4.1.2.3 Interférents	17
4.1.2.4 Avantages et inconvénients	18

4.1.3 Dosage par Chromatographie liquide haute performance	18
4.1.3.1 Textes de référence applicables :.....	18
4.1.3.2 Principe	18
4.1.3.3 Interférents	18
4.1.3.4 Avantages et inconvénients.....	19
4.2 Prélèvement sur badge passif	19
4.2.1 Texte de référence applicable :.....	19
4.2.2 Principe.....	19
4.2.3 Interférents.....	20
4.2.4 Avantages et inconvénients	20
5. SYNTHÈSES DES TECHNIQUES.....	22
6. CONCENTRATIONS DE RÉFÉRENCES	24
6.1 Valeurs réglementaires.....	24
6.2 Concentrations ubiquitaires	24
7. RÉFÉRENCES.....	28

1. INTRODUCTION

Ce document présente les principales techniques actuellement disponibles pour caractériser les concentrations de formaldéhyde dans l'air dans différents contextes : en milieu urbain, rural ou autour d'installations industrielles, mais également dans l'air intérieur et en milieu professionnel.

Il est à destination des acteurs de terrain : laboratoires, bureau d'études, DRIRE qui dans le cadre de leurs activités quotidiennes sont confrontés à la mise en place ou à l'évaluation de ce type d'étude. Sa lecture ne permettra pas de les rendre autonome sur l'ensemble des techniques disponibles, mais contribuera à apporter un éclairage pour les guider en fonction des objectifs recherchés (nature de la caractérisation, résolution temporelle, mobilité et autonomie...).

Une brève synthèse donne également les sources d'émissions majeures de ces composés ainsi que des concentrations de références mesurées dans différents environnements.

Pour plus d'information vous pouvez prendre contact avec :

– Air ambiant et intérieur :

Yoann Fagault (yoann.fagault@ineris.fr)

Isabelle Zdanévitch (isabelle.zdanevitch@ineris.fr)

– Hygiène professionnelle :

Florence Del-Gratta (florence.del-gratta@ineris.fr)

2. GENERALITES¹⁹

Physico-chimie

Le formaldéhyde ($H_2C=O$) est un gaz inflammable, incolore avec une odeur piquante. Il est réactif et est aisément polymérisé à température ambiante et à la pression normales. Le formaldéhyde est soluble dans l'eau, l'éthanol et l'éther diéthylique. Il est employé en solution ou sous sa forme polymérisée (para formaldéhyde).

Dans les conditions atmosphériques normales, le formaldéhyde est photo oxydé en gaz carbonique. Il réagit relativement rapidement avec des substances traces présentes dans l'atmosphère, de ce fait sa demi-vie en air urbain est courte pendant la journée (50 minutes en l'absence de SO_2 , contre 35 minutes en sa présence). Sous certaines conditions le formaldéhyde peut réagir avec HCl ou d'autres produits inorganiques chlorés pour former du dichlorométhylether.

Facteur de conversion : 1 ppm = 1.25 mg/m³

Sources

Le formaldéhyde est formé naturellement dans la troposphère par l'oxydation des hydrocarbures, il est également un intermédiaire dans le cycle du méthane et est l'un des composés volatils formé au début de la décomposition des débris végétaux dans les sols.

La source anthropogénique la plus importante du formaldéhyde est l'échappement des véhicules à moteur non équipés de pots catalytiques. D'autres sources incluent les émissions directes dans l'atmosphère lors de la production et de l'utilisation du formaldéhyde. L'exposition humaine majoritaire se fait dans l'environnement intérieur. Les produits contenant du formaldéhyde, tel que les résines, colles, isolants, panneaux, contre-plaqué et les tissus sont des sources reconnues en air intérieur. La fumée de cigarette et les opérations de cuisson ménagères sont également des émetteurs.

3. MESURE DE FORMALDÉHYDE À L'AIR AMBIANT ET À L'AIR INTÉRIEUR

Remarque : les méthodes de prélèvement et d'analyse décrites ci-dessous permettent également de mesurer les autres aldéhydes (de l'acétaldéhyde au décanal, ainsi que les aldéhydes ramifiés et aromatiques) et des cétones.

Le formaldéhyde a été classé en 2004 cancérigène 1 (CIRC). Bien que, à part les recommandations de l'OMS, il n'existe pas de valeur réglementaire à l'air ambiant comme à l'air intérieur, les problèmes de santé publique, et notamment dans l'air intérieur de locaux recevant du public comme les écoles, imposent bien souvent d'effectuer des recherches sur ce composé.

Plusieurs procédures de prélèvement sont possibles :

- piégeage des composés de l'air à échantillonner sur support solide (cartouche d'adsorbant imprégnée) :
 - par diffusion (prélèvement passif) ou
 - par pompage (prélèvement actif) ;
- prélèvement réalisé de façon automatique à l'entrée d'un système analytique.

Nous ne détaillerons dans ce document que le piégeage sur adsorbant. Les analyseurs en continu sont néanmoins signalés, car s'ils sont à l'heure actuelle encore au stade du développement, leur validation en laboratoire et sur site permettrait d'élargir le champ d'application de ce type de mesures.

3.1 MÉTHODE GÉNÉRALE

Quelles que soient les méthodes de prélèvement, actif ou passif, et les gammes de concentrations visées, la méthode de piégeage et d'analyse est toujours la même : chimisorption sur un adsorbant, suivi d'extraction par solvant en cas de prélèvement sur support solide et analyse en laboratoire.

Les différents textes de référence donnent les méthodes pour préparer les dispositifs de prélèvement sur support solide, mais il est préférable de se procurer des dispositifs commercialisés, plus répétables et dont les « blancs » (ou « témoins ») sont meilleurs que ce que l'on peut réaliser en laboratoire. De même, si le prélèvement peut être réalisé sans matériel lourd et donc être à la portée de tous, l'extraction et l'analyse demandent d'avoir un laboratoire bien équipé avec du personnel compétent.

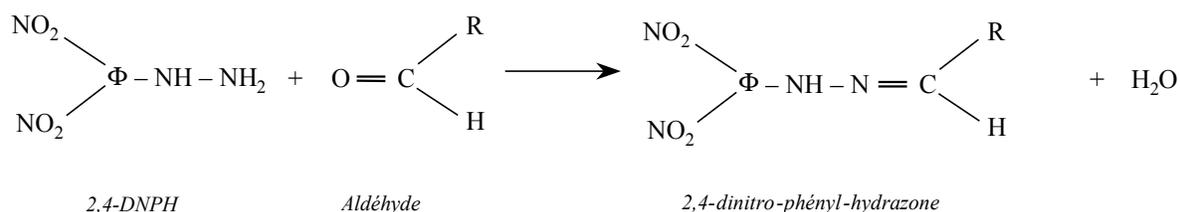
Textes de référence applicables

- Air ambiant : US EPA TO-11A (2^{ème} édition, 1999)¹,
- Air intérieur : NF ISO16000-3 (2002)², ISO/FDIS 16000-2³, ISO/FDIS 16000-4⁴.
- On peut citer également la méthode de l'US EPA, Office of Solid Waste, 0100⁵.

3.2 PRÉLÈVEMENT

3.2.1 PRINCIPE DU PIÉGEAGE

Le formaldéhydes est piégé par chimisorption, par réaction avec la dinitro-phényl-hydrazine ou DNPH qui imprègne un support solide (silice, fluorisil...), selon la réaction :



3.2.2 PRÉLÈVEMENT ACTIF

Il est réalisé par pompage de l'air à échantillonner à travers des cartouches de type Sep-Pak ou similaires (voir Figure 1) ou des tubes en verre remplis de silice greffée. La méthode EPA TO-11A couvre plusieurs types de dispositifs commerciaux, tubes en verre (SKC) ou cartouches (Supelco, AAC DNPH-C-18, Waters-Sep-Pak...).

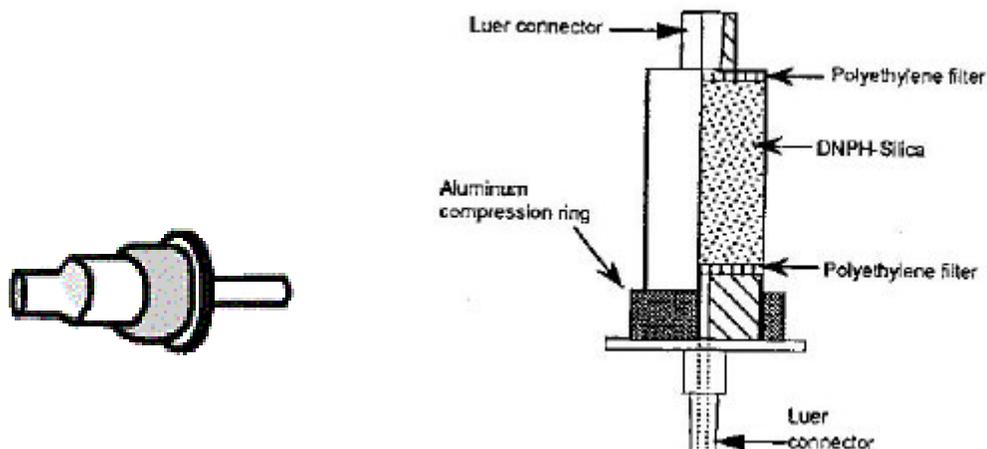


Figure 1 : Cartouche Sep-Pak

Les débits de prélèvement sont compris entre 100 ml et 2 litres par minute. Le volume d'air à faire circuler sur la cartouche dépend des concentrations attendues (voir par exemple le diagramme sur le manuel d'utilisation de la cartouche Sep-Pak⁶).

3.2.3 PRÉLÈVEMENT PASSIF

A l'air ambiant, il est généralement réalisé à l'aide de tubes à diffusion radiaux. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes longues et intègre les variations de concentrations. La durée d'exposition ainsi que la température ambiante sont prises en considération pour la détermination des concentrations en formaldéhyde.

Les adsorbants sont les mêmes que pour les tubes actifs, et les précautions d'emploi également. La seule différence réside dans l'absence de pompage, et dans la gamme de temps de prélèvements qui est élargie.

Le paramètre principal du tube à diffusion est sa vitesse (ou débit) de prélèvement, varie avec :

- le composé et l'adsorbant (sous forme d'affinité),
- la concentration et le temps d'échantillonnage, ces deux données étant liées sous la forme d'une dose, comme pour le prélèvement par pompage,
- la température ambiante lors du prélèvement. Si la température moyenne lors de l'exposition est trop différente de 25°C, une correction peut être effectuée lors du calcul de la concentration à partir de la masse de produit analysée.

Ces tubes radiaux sont du type « Radiello® » : voir Figure 2. Ils sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri ⁷. La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps poreux cylindrique : l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre et non, seulement sur l'extrémité.

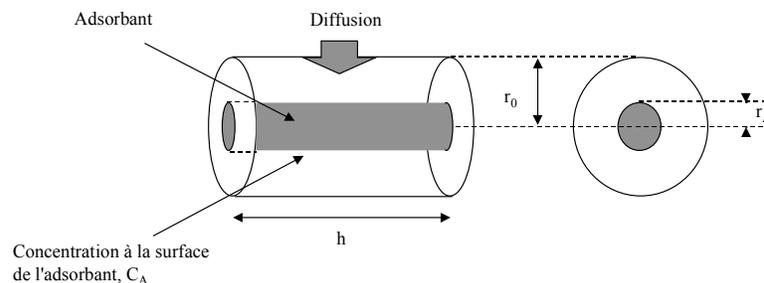


Figure 2 : Principe du tube passif radial

La durée de prélèvement varie généralement de 24 h à 7 jours pour l'air ambiant.

3.2.4 INTERFÉRENTS

Lors des prélèvements à l'air ambiant, l'ozone détruit le formaldéhyde ; il y a donc lieu d'utiliser un scrubber en amont du tube, passif ou actif. Certains auteurs recommandent principalement l'iodure de potassium KI.

3.3 STOCKAGE – CONSERVATION

Conservation des cartouches : de préférence à froid (4 °C maximum), en atmosphère non contaminante, avant le prélèvement. Un stockage à température ambiante a pour effet de faire augmenter la valeur des blancs. Les analyses doivent être réalisées immédiatement après l'extraction dans les 15 jours qui suivent le prélèvement.

Transport : la méthode EPA TO-11A recommande d'éviter des périodes non réfrigérées trop longues : un maximum de 48 heures ne devrait pas être dépassé. Pour les concentrations à l'air extérieur, faibles, il est recommandé de procéder au transport en ambiance réfrigérée car la DNPH se dégrade assez rapidement à température ambiante.

3.4 Récupération et analyse

L'extraction par solvant (acétonitrile), analyse par HPLC avec détection UV. Les protocoles sont détaillés (en français) dans la fiche INRS¹⁷ ou dans la page web Radiello⁷.

3.5 DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS

Pour les prélèvements actifs, directement en faisant le rapport de la masse totale analysée par le volume d'air prélevé, avec:

$$C = (C_x - C_b) \times \frac{v}{V} \times \frac{M_1}{M_2}$$

où : C = concentration massique

C_x = concentration de dérivé DNPH dans la solution analysée

C_b = concentration moyenne des témoins (« blancs »)

v = volume d'air analysé

V = volume d'air prélevé

M_1 = masse moléculaire de formaldéhyde

M_2 = masse moléculaire de son dérivé DNPH

Pour les prélèvements passifs, en tenant compte de la vitesse (ou débit) de prélèvement et de la durée d'exposition, par la formule :

$$C = \frac{m}{U \times t}$$

où : C = concentration massique dans l'air,

m = masse de produit analysée,

U = vitesse (ou débit) de prélèvement du tube passif,

t = temps d'exposition en minutes

Correction de température : les débits de prélèvement des tubes passifs sont déterminés (ou calculés à partir des coefficients de diffusion dans l'air) à 25 °C. Pour les prélèvements d'air ambiant, lorsque que la température moyenne est très différente (en particulier plus basse), on doit effectuer une correction de température sous la forme

$$U_T = U_{25} \times \left(\frac{T + 273}{298} \right)^{1/2}$$

où : U_{25} = débit de prélèvement de la littérature, à 25 °C

T = température moyenne lors du prélèvement, en degrés Celsius

3.6 ANALYSEURS EN CONTINU

Depuis quelques années, il se développe, soit des technologies spécifiques pour mesurer les aldéhydes en continu, soit des utilisations d'appareils plus larges pour cette application spécifique. A l'heure actuelle, un seul appareil destiné aux concentrations de l'air ambiant est commercialisé : l'Aero Laser.

3.6.1 SYSTÈMES COMMERCIALISÉS

Il existe une bonne expérience en Europe sur le système AERO LASER AL402. Il a été mis au point par des chercheurs proches de l'IFU à Garmisch Partenkirchen en Bavière, et est commercialisé par Aero Laser⁸. Il s'agit d'un analyseur où l'air à mesurer est mis en contact de façon continue avec des réactifs menant à la réaction de Hantsch : le formaldéhyde réagit avec la 2,4-pentadione et de l'ammoniac pour former une diméthyl-diacétyl-pyridine qui, excitée à 253 et 400 nm, émet un rayonnement de fluorescence à 510 nm. L'intensité du rayonnement dépend de la concentration initiale en formaldéhyde. Il est à noter que cette technique peut a priori s'appliquer à des prélèvements dans l'air ou dans l'eau.

Points délicats (NPL, communication personnelle) : les réactifs doivent rester réfrigérés, d'où l'utilisation indispensable de glacières. Les débits sont assez faibles, l'appareil peut donc avoir sur le terrain une autonomie d'environ 8 jours, mais il faut prévoir un grand réservoir pour les réactifs usagés. Ce système n'est pas exempt d'interférents (benzaldehyde <1 :20.000 ; acetaldehyde <1:10.000 ; acrolein < 1:10.000 ; propanal < 1:20.000 ; methanol <1:50.000 ; H₂O₂ <1:100 ; O₃ < 1:3000), ce qui fait que les concentrations peuvent être surestimées. Néanmoins, il possède l'avantage de donner un profil de l'évolution des concentrations en formaldéhyde au cours du temps.

3.6.2 MÉTHODES PROSPECTIVES

3.6.2.1 TDLAS : « TUNABLE DIODE LASER ABSORPTION SPECTROMETER »

Deux équipes au moins travaillent à l'utilisation d'un tel appareil pour les mesures de formaldéhyde : le Max-Planck Institute⁹ à Mainz (Allemagne) et l'Université de Californie à Riverside¹⁰. Le premier appareil est constitué de 3 spectromètres laser en parallèle qui mesurent NO₂ et H₂O₂ en même temps que le formaldéhyde. Pour celui-ci, le seuil de détection donné est de 0,1 ppbv. Le deuxième appareil est constitué de 2 spectromètres laser, l'un d'eux mesurant en même temps le formaldéhyde et H₂O₂. Pour ce deuxième appareil, le seuil de détection est de l'ordre de 1 ppbv. Il est à noter que tous ces instruments sont refroidis, dont l'un avec de l'azote liquide. Il s'agit pour l'instant typiquement d'appareils de recherche qui visent à mieux connaître les processus de photochimie dans l'air ambiant, en zones peu polluées.

3.6.2.2 GC-HID (UNIVERSITÉ DE LEEDS, UK)¹¹ :

Il s'agit d'un appareil existant, modifié pour l'application. Le chromatographe en phase gazeuse est muni d'une colonne WCOT. Une boucle de la colonne, refroidie à l'azote liquide, permet la cryofocalisation de l'échantillon, ainsi que la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air. La détection se fait dans un détecteur à ionisation par l'hélium, plus sensible qu'un détecteur à ionisation de

flamme : les auteurs citent une limite de détection d'environ 50 ppt, pour des prélèvements tous les 5 minutes. L'appareil est installé dans un camion, ce qui permet de le déployer sur le terrain. Il s'agit cependant, là également, de travaux de recherche.

3.6.2.3 ANALYSEUR EN CONTINU –DNPH (LCE - UNIVERSITÉ DE PROVENCE) :

Le sujet « Mise au point d'un analyseur automatique pour la mesure des composés carbonylés dans l'air » fait l'objet d'une thèse financée de 2003 à 2006 dans le cadre de l'ACI « Nouvelles méthodologies analytiques et capteurs ». Ce développement fait suite à la campagne Escompte, pour laquelle un capteur d'un tel type avait été testé. Il s'agira d'un appareil en continu qui permettra de surveiller plusieurs aldéhydes, et pas seulement le formaldéhyde. Le principe est de piéger les composés carbonylés de l'air par dissolution dans un tube à écoulement. Les composés ainsi piégés réagissent avec de la DNPH, et la détection se fait classiquement par spectrométrie UV-visible. Cette recherche, menée en collaboration avec les sociétés TERA Environnement et TRACES Environnement, a démarré en octobre 2003.

4. MESURE DU FORMALDÉHYDE DANS LES LIEUX DE TRAVAIL

Afin de pouvoir réaliser des prélèvements individuels, les systèmes de prélèvement utilisés pour caractériser les expositions professionnelles doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- Etre autonome sur 8 heures (durée moyenne d'un poste de travail)
- Etre robuste et peu encombrant
- Etre portable et léger.

Les prélèvements peuvent être réalisés :

- Soit en individuel pour caractériser l'exposition du personnel
- Soit à poste fixe pour obtenir une mesure d'ambiance.

Pour le formaldéhyde, plusieurs procédures de prélèvement sont possibles :

- piégeage des composés de l'air à échantillonner par barbotage dans une solution d'adsorbant (prélèvement actif),
- piégeage des composés de l'air à échantillonner sur support solide (cartouche d'adsorbant imprégnée) :
 - par diffusion (prélèvement passif), ou
 - par pompage (prélèvement actif),

4.1 PRÉLÈVEMENTS ACTIFS

Les méthodes de prélèvement et d'analyse seront décrites ci-après en fonction de la technique analytique appliquée pour le dosage du formaldéhyde.

4.1.1 DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE DANS LE VISIBLE

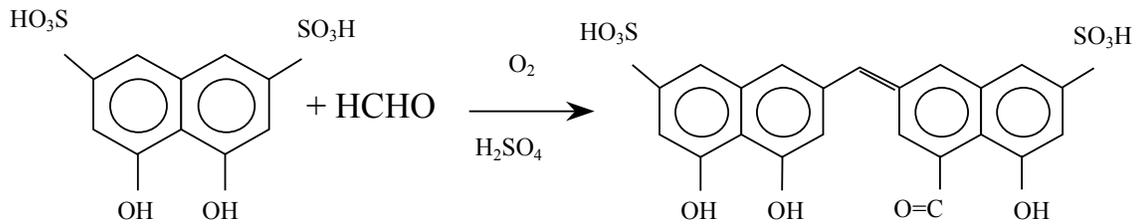
4.1.1.1 TEXTES DE RÉFÉRENCE APPLICABLES :

Méthode NIOSH 3500 : Formaldéhyde by VIS (août 1994) ¹²
--

4.1.1.2 PRINCIPE

Le formaldéhyde est adsorbé dans une solution de bisulfite contenue dans deux barboteurs placés en série.

Le formaldéhyde ainsi piégé est mis en présence d'acide chromotrope en milieu acide pour donner la réaction suivante :



580 nm

Le complexe violet alors formé absorbe à 580 nm et peut être dosé par spectrophotométrie d'absorption.

4.1.1.3 INTERFÉRENTS

La présence de phénol, d'alcools à l'exception du méthanol, d'oléfines et d'hydrocarbures aromatiques peuvent provoquer des interférences.

Les autres aldéhydes perturbent faiblement la mesure.

4.1.1.4 AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS

La méthode de prélèvement par barbotage présente l'avantage d'être très sensible (jusqu'à 0,1 ppm pour des volumes prélevés allant de 1 à 5 litres) mais reste peu adaptée au prélèvement individuel (matériel fragile, encombrant...). Elle convient donc d'avantage pour les prélèvements à poste fixe.

4.1.2 DOSAGE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

Parmi les méthodes les plus couramment utilisées (Métropol, NIOSH et OSHA), deux protocoles font référence au dosage par CG/FID :

- la méthode NIOSH 2541,
- la méthode OSHA 52.

4.1.2.1 TEXTES DE RÉFÉRENCE APPLICABLES :

Méthode NIOSH 2541 : Formaldehyde by GC (août 1994) ¹³

Méthode OSHA 52 : Acroleine and/or formaldéhyde (mars 1985) ¹⁴

4.1.2.2 PRINCIPE

Le formaldéhyde est piégé par prélèvement actif sur des tubes garnis de résine XAD-2 greffée de 2-(hydroxyméthyl)piperidine (2-HMP). L'échantillon est ensuite désorbé dans du toluène et analysé par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou un détecteur spécifique à l'azote et au phosphore (NPD) pour augmenter la sensibilité de la méthode.

4.1.2.3 INTERFÉRENTS

Aucun interférent n'est mentionné dans les méthodes précitées.

4.1.2.4 AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS

Cette technique permet de doser conjointement l'acroléine et le formaldéhyde que l'on peut rencontrer simultanément dans certaines applications.

Le prélèvement sur tube reste efficace sur de courtes durées comme sur des durées plus longues (8 heures) et permet aussi bien l'échantillonnage individuel que la détermination de concentration à poste fixe.

Les échantillons peuvent être stockés 18 jours à température ambiante sans subir de dommage.

Les supports de prélèvement commercialisés peuvent parfois contenir des résidus de formaldéhyde, il convient donc, pour chaque campagne de mesurages, d'analyser un blanc issu du même lot que celui utilisé.

4.1.3 DOSAGE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE

Le principe appliqué est identique à celui que l'on retrouve dans les méthodes appliquées à l'air ambiant ou l'air intérieur, mais seul les prélèvements actifs sur tube ou sur cartouche font l'objet de méthodes validées pour l'hygiène professionnelle.

4.1.3.1 TEXTES DE RÉFÉRENCE APPLICABLES :

Norme NF X43-264 : Prélèvement et dosage d'aldéhydes (février 2002) ¹⁵ ,

Méthode NIOSH 2016 : Formaldéhyde (mars 2003) ¹⁶

Méthode métropol n°001 : aldéhydes (janvier 2003) ¹⁷

4.1.3.2 PRINCIPE

Les aldéhydes sont piégés par chimisorption, c'est-à-dire par réaction avec la dinitro-phényl-hydrazine ou DNPH, qui imprègne du silicagel selon la réaction présentée dans le paragraphe 2.2 du présent document.

L'hydrazone ainsi formée est désorbée dans de l'acétonitrile, puis dosée par chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée à un détecteur ultra violet (UV).

4.1.3.3 INTERFÉRENTS

L'ozone, les cétones et les aldéhydes réagissant avec la DNPH, il convient de s'assurer que ces composés ne sont pas présents en concentrations suffisamment importantes pour consommer une part importante du réactif. En effet cette situation conduirait à une sous-estimation de la concentration en formaldéhyde.

L'ozone dégrade également les hydrazones obtenues par réaction des aldéhydes avec la DNPH. Cependant, pour se prémunir des effets de l'ozone, il est possible d'ajouter en amont du prélèvement, un support imprégné d'iodure de potassium ou de sulfate de fer.

En cas d'humidité relative élevée, le support de prélèvement peut saturer rapidement.

4.1.3.4 AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS

Cette méthode permet de doser conjointement les aldéhydes et les cétones que l'on peut rencontrer simultanément dans certaines applications.

Les supports contenant la silice imprégnée de DNPH doivent être conservés à l'abri de la lumière. Une fois le prélèvement réalisé, les échantillons doivent être rebouchés et conservés par réfrigération.

4.2 PRÉLÈVEMENT SUR BADGE PASSIF

La méthode de prélèvement et d'analyse décrites ci-après fait appel au dosage par spectrophotométrie dans le visible, tout comme les prélèvements actifs décrits dans le paragraphe 4.1.1.

4.2.1 TEXTE DE RÉFÉRENCE APPLICABLE :

Méthode OSHA ID-205 : Formaldehyde in workplace atmospheres (3M Model 3721 monitor)(décembre 1990) ¹⁸

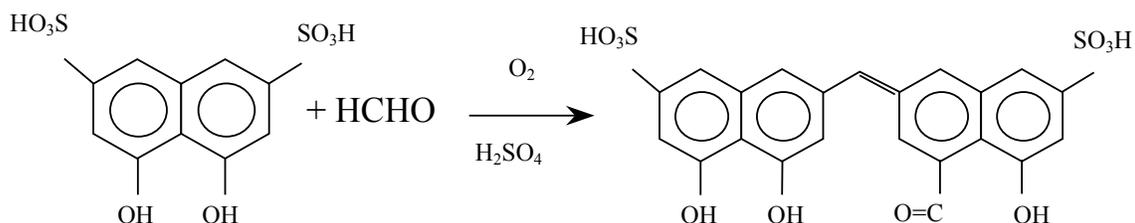
4.2.2 PRINCIPE

Le formaldéhyde est adsorbé sur un support imprégné (badge passif de type 3M 3721), puis désorbé dans de l'eau déionisée.



Figure 3 : badge passif 3M 3721

Le formaldéhyde ainsi piégé est mis en présence d'acide chromotropique en milieu acide pour donner la réaction suivante :



580 nm

Le complexe violet alors formé absorbe à 580 nm et peut être dosé par spectrophotométrie d'absorption.

4.2.3 INTERFÉRENTS

La présence de phénol, d'alcools à l'exception du méthanol, d'oléfines et d'hydrocarbures aromatiques peuvent provoquer des interférences.

Les autres aldéhydes perturbent faiblement la mesure.

4.2.4 AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS

L'échantillonnage sur badge passif ne permet pas le suivi de variations instantanées ou de courtes durées de la concentration. De plus son utilisation en statique dans une atmosphère à basse vitesse d'air est déconseillée.

Il est en revanche parfaitement adapté à la détermination de concentrations moyennes sur des périodes variant de 4 à 16 heures et son ergonomie (voir photographie en figure 3) assure un échantillonnage représentatif de l'exposition des travailleurs. Ce système de prélèvement offre également l'avantage de s'affranchir de tout matériel autre que l'échantillonneur et son utilisation facile et rapide le rend ainsi utilisable par du personnel non spécialisé (médecins du travail...).

5. SYNTHÈSES DES TECHNIQUES

Environnement	Hygiène					Air ambiant		
Méthode	Passive OSHA ID-205	Active NIOSH 3500	Active NIOSH 2541 OSHA 52	Active Métropol001	Active NIOSH 2016	Active EPA TO-11A	Passive	Continue AERO LASER AL4021
Technique	Adsorbant bisulfite		Adsorbant 2-HMP sur XAD-2	Adsorbant silice imprégnée de DNPH		Adsorbant silice imprégnée de DNPH		Réaction chimique (Hantsch)
Analyse	Spectrophotométrie VIS		CG/FID ou CG/NPD	HPLC/UV		HPLC/UV	HPLC/UV	Fluorescence
Méthode de prélèvement	Badge passif	Barbotage	Tube	Tube	Cartouche	Cartouche / Tube	Tube	Analyseur de gaz
Débit ou durée de prélèvement (passif)	4 à 16 heures	0,2 à 1 L/min	0,01 à 0,2 L/min (selon méthode)	0,2 à 1L/min	0,03 à 1,5L/min	0.2 à 2 L/min < 8 heures, cf. (8)	24h à 7 jours	Autonomie 8 jours
Volume recommandé		1 à 100 L	De 3 à 36 L (selon méthode)	60L	1 à 15 L	cf. (8)		
Limite de détection (LDD)	0,039 ppm (4 heures)	0,5 µg/éch.	1 µg/éch.	Non précisée	0,07 µg/éch	0.004 µg/éch	0.004 µg/éch	0.5 µg/m ³

Environnement	Hygiène					Air ambiant		
Méthode	Passive OSHA ID-205	Active NIOSH 3500	Active NIOSH 2541 OSHA 52	Active Métropol001	Active NIOSH 2016	Active EPA TO-11A	Passive Radiello	Continue AERO LASER AL4021
Avantages	Ergonomique et simple Autonome Portable	Sensible Autonome 8h Portable	Autonome 8h Portable Pas d'interférent connu Echantillon stable à T°C ambiante	Dosage des aldéhydes et des cétones Autonome 8h Portable		Autonome 8h Portable	Autonome Portable	Mesures en continue (1 mesure/15 minutes)
Inconvénients	Non adapté aux prélèvements de courte durée. Vitesse d'exposition minimale	Non adapté aux prélèvements individuels		Interférents Cf. §3.1.3.3 Humidité Conservation des échantillons		Interférent O ₃ (scrubber) Stockage <à+4°C avant et après prélèvements Réaliser analyses dans les 15 jours Influence de la température (passive)		Interférents Cf. § 3.5.1 Encombrant Alimentation 220V Nécessite abris

6. CONCENTRATIONS DE RÉFÉRENCES

6.1 VALEURS RÉGLEMENTAIRES

Air intérieur

Pour les expositions en air intérieur, l'OMS a fixé une valeur guide de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 30 minutes¹⁹.

Hygiène professionnelle

Le formaldéhyde possède :

- une VME (valeur moyenne d'exposition professionnelle) égale à 0,5 ppm (soit $\sim 0.6 \text{ mg}/\text{m}^3$),
- une VLE (valeur limite d'exposition professionnelle – 15 min) égale à 1 ppm (soit $1.25 \text{ mg}/\text{m}^3$).

6.2 CONCENTRATIONS UBIQUITAIRES

Le formaldéhyde est l'aldéhyde le plus présent dans l'environnement. Les niveaux du formaldéhyde en air d'intérieur sont souvent plus élevés que ceux en air extérieur. Les sources principales du formaldéhyde dans les logements sont l'isolation avec des mousses à base d'urée-formol et les panneaux de particules et résines à bases de formaldéhyde. Au début des années 80, des niveaux moyens de $490 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été mesurés dans des mobil-home avec des pics de plusieurs mg/m^3 dans des mobil-home neufs. De nos jours, ces niveaux sont inférieurs ou égaux à $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Les niveaux moyens dans les maisons conventionnelles (sans isolation à base de mousse d'urée-formol) sont comprise entre 25 et $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ⁽⁶⁾. En présence de fumeurs, les concentrations peuvent être plus élevées²⁰.

Environnement	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Air ambiant	
- Rural*	< 1 ($\mu=0.5$)
- Péri-urbain	< 2
- Urbain	3 à 20-30
- Urbain (circulation dense ou épisode d'inversion)*	Pics de 100
- Proximité sources industriels (raffineries, pétrochimie)	5-15
Air intérieur	
- Habitat conventionnel*	25-60
- Chambre	6-127
- Mobil home*	100
- Présence de fumeurs*	50-350
Hygiène professionnelle	
- Bureau conventionnel*	30-60
- Avec présence de source*	1000
- Présence de fumeurs*	50-350
Concentration dans flux d'aspiration d'une cigarette*	60.10^3 - 130.10^3

Tableau 1 : Concentrations moyennes de formaldéhydes dans différents environnements (Sources : * 19, autres 21)

Les concentrations relatives en différents aldéhydes peuvent être caractéristiques de certaines sources. Par exemple un rapport 2 entre formaldéhyde et acétaldéhyde est typique d'une origine automobile (16). Nous reportons également quelques concentrations d'aldéhydes citées par quelques références typiques :

France : air urbain + air intérieur, Nancy, 2000²¹

- Formaldéhyde : de 0,7-1,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (sites fond) à 6,4-127 (chambre)
- Acétaldéhyde : de 2,0-3,7 (sites fond) à 6,7-85 (chambre)

Les aldéhydes sont très présents à l'air intérieur, surtout dans les chambres, où les renouvellements d'air sont en général faibles. Ainsi, on trouve également des valeurs proches ou dépassant 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de butanal, hexanal et nonanal.

France : air urbain, Paris, 1999-2000 (LCPP²²) :

Les concentrations sont données pour deux sites parisiens :

- rue de Dantzig (site de proximité, à faible trafic automobile) : formaldéhyde = 4,5 à 6,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne, acétaldéhyde = 2,9 à 4,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Le rapport de l'ordre de 2 entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde est typique d'une origine automobile.
- Champs de Mars (station de fond) : formaldéhyde en moyenne = 6,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (concentration supérieure au site de proximité), alors que l'acétaldéhyde est mesuré en moyenne autour de 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Le rapport formaldéhyde/acétaldéhyde différent de 2, ainsi qu'une concentration en formaldéhyde supérieure à celle du site de proximité, alors que l'acétaldéhyde, lui, est bien inférieur, indique au moins pour le formaldéhyde une origine plutôt photochimique.

France, air intérieur, Paris, 2001²³ :

Une étude menée par des Laboratoires d'Hygiène et de santé, à l'aide de tubes passifs Radiello, ont donné des concentrations moyennes, sur 61 échantillons, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$:

- formaldéhyde : cuisine : 21,7 / salon : 24,3 / chambre : 24,5 ;
- acétaldéhyde : cuisine : 10,1 / salon : 10,0 et chambre : 10,2 ;
- pentanal : 5,7 à 6,4 ;
- hexanal : 20,5 à 25,5.

Les auteurs notent que pour ces études d'air intérieur, les tubes passifs sont bien acceptés et donc cela facilite ce genre d'étude.

Les valeurs moyennes en formaldéhyde sont typiques de l'air intérieur, tout en restant modérées. On trouve également des aldéhydes lourds avec des concentrations semblables à celles du formaldéhyde. Les autres aldéhydes reportés (acétaldéhyde, pentanal) ont des concentrations inférieures.

On peut citer également :

- Une étude comparative entre **Nagoya** (Japon) et **Uppsala** (Suède)²⁴ : les concentrations en formaldéhyde vont de 13 à 27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en air intérieur pour 5 à 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en air extérieur à Nagoya, et de 5,5 à 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en air intérieur pour 1,0 à 1,5 en air extérieur à Uppsala.
- A **Los Angeles** : des valeurs publiées en 2000, en air extérieur, pour le formaldéhyde : de 1,2 à 2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, pour l'acétaldéhyde de l'ordre de 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- A **Helsinki**, pour l'étude EXPOLIS : concentrations moyennes, en air intérieur 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le formaldéhyde et 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'acétaldéhyde, en air extérieur de l'ordre de 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le formaldéhyde comme pour l'acétaldéhyde, dans les lieux de travail (bureaux) 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le formaldéhyde et de l'ordre de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'acétaldéhyde.

- A **Rome**, en air extérieur, en formaldéhyde, en hiver les concentrations reportées vont de 9 à 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, alors qu'elles montent jusqu'à 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en été, avec une pointe vers 13 heures.
- A **Rio de Janeiro**, en 2000, sur des prélèvements de 3 heures²⁵, les valeurs moyennes sur 13 prélèvements sont : formaldéhyde : 10,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; acétaldéhyde : 10,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (cette valeur est élevée car au Brésil on note une forte utilisation d'éthanol comme carburant, et de MTBE en adjuvant des essences) ; acétone : 4,14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; acroléine : 0,82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 2-Butanone : 1,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; benzaldéhyde : 1,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Aux **USA**, dans l'air intérieur de véhicules, les valeurs moyennes de concentrations de différents aldéhydes sont de 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ alors qu'elles sont de l'ordre de 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les stations fixes comme celles de proximité²⁶. Les aldéhydes mesurés sont au nombre de 13, du formaldéhyde aux aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde et tolualdéhyde).

7. RÉFÉRENCES

- ¹ **US EPA** : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air : Compendium Method **TO-11A** (2nd ed.) Determination of Formaldehyde in Ambient Air using Adsorbent Cartridge followed by HPLC (active sampling methodology). Réf EPA/625/R-96/010b, january 1999
- ² **NF ISO 16000-3** : Air intérieur – partie 3 : Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés – Méthode par échantillonnage actif. Janvier 2002. AFNOR, indice X43-404-3
- ³ **ISO/FDIS 16000-2** : Air intérieur – partie 2 : Stratégie d'échantillonnage du formaldéhyde (2004)
- ⁴ **ISO/FDIS 16000-4** : Air intérieur – partie 4 : Dosage du formaldéhyde– Méthode par échantillonnage diffusif. (2004)
- ⁵ **US EPA, Office of Solid Waste** : Method 0100 : sampling for formadelhyde and other carbonyl compounds in indoor air. <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/0100.pdf>
- ⁶ **WATERS** Sep-Pak DNPH-Silica cartridge. Care and use manual. 037506TP, rev 1
- ⁷ **Fondazione Salvatore Maugeri** : site web : http://www.radiello.com/francais/ald_fr.htm (page spécifique sur les préleveurs aldéhydes)
- ⁸ **AERO LASER GmbH** : Gesellschaft für Gasanalytik, Unterfeldstrasse 12, D-82467 GARMISCH-PARTENKIRCHEN. Site Web : <http://www.aero-laser.de>
- ⁹ **KORMANN R.** et al, Spectrochimica Acta part A, vol 58, pp 2489-2498 (2002)
- ¹⁰ **SAUER C. G.** et al, Atmospheric Environment, vol 37, pp 1583-1591 (2003)
- ¹¹ **HOPKINS J. R.** et al, Atmospheric Environment, vol 37, pp 2557-2565 (2003)
- ¹² **NIOSH 3500** : Formaldehyde by VIS (août 1994)
- ¹³ **Méthode NIOSH 2541** : Formaldehyde by GC (août 1994)
- ¹⁴ **Méthode OSHA 52** : Acroleine and/or formldéhyde (mars 1985)
- ¹⁵ **NF X 43-264** : Qualité de l'air. Air des lieux de travail : Prélèvement et dosage d'aldéhydes. AFNOR, février 2002, indice X43-264
- ¹⁶ **Méthode NIOSH 2016** : Formaldehyde (mars 2003)
- ¹⁷ **Méthode Métropol 001** : Aldéhydes (septembre 2004). INRS.
- ¹⁸ **Méthode OSHA ID-205** : Formaldehyde in workplace atmospheres (3M Model 3721 monitor)(décembre 1990)
- ¹⁹ **WHO Air Quality Guidelines for Europe** (2000), chap. 5-8, formaldéhyde : http://www.euro.who.int/document/aig/5_8formaldehyde.pdf
- ²⁰ **Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur** : <http://www.air-interieur.org/>
- ²¹ **MEININGHAUS R., GONZALEZ-FLESCA N., CIOLELLA A. (2000)** : « Etude de l'exposition totale de populations urbaines aux aldéhydes ». Rapport INERIS-LCSQA, convention 13/98, références DRC_01_20890_ERSA_26 RMe

²² **EUDES V.** et al : « Mesure des aldéhydes dans l'air ambiant à Paris ». Site internet de la Préfecture de Police. Lien : <http://www.prefecture-police-paris.interieur.gouv.fr/connaitre/labo/aldehydes.htm>

²³ **CLARISSE B.** et al : Environmental research, vol 92, pp 245-253 (2003)

²⁴ **SAKAI K.** et al : Environmental research, vol 94, pp 75-85 (2004)

²⁵ **GROSJEAN D., GROSJEAN E., MOREIRA L. F.** : « Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil ». Envir. Sci. Technol., Vol 36, pp 1389-1395 (2002)

²⁶ **RIEDIKER M., WILLIAMS R., DEVLIN R., GRIGGS T., BROMBERG P.** : « Exposure to particulate matter, volatile organic compounds, and other air pollutants inside patrol cars ». Envir. Sci. Technol., Vol 37, pp 2084-2093 (2003)



INERIS

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc technologique Alata
BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99